

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

51

Int. Cl. 2:

C 08 G 18-14

C 08 L 75-00

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

1  
13  
2

# Auslegeschrift 16 94 142

21

21

22

23

24

Aktenzeichen: P 16 94 1427-44

Anmeldetag: 25. 3. 67

Offenlegungstag: 22. 10. 70

Bekanntmachungstag: 20. 2. 75

20

Unionspriorität:

22 23 24

24

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen

21

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

22

Erfinder:

Grögler, Gerhard, Dr.; Windemuth, Erwin, Dr.;  
Holt Schmidt, Hans, Prof. Dr.; 5090 Leverkusen

23

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

BE 6 29 996

## Patentansprüche:

1 Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen durch Umsetzung von Hydroxylgruppen und/oder primäre bzw. sekundäre Aminogruppen und gegebenenfalls tertiären Aminostickstoff aufweisenden Polyäthern, Polyisocyanaten, Wasser und/oder anderen Treibmitteln und zumindest bei Abwesenheit von Polyäthern mit tertiärem Aminostickstoff zusätzlich tertiären Aminen als Katalysatoren und gegebenenfalls weiteren Verschäumungskatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Umsetzung 1 bis 15 Gewichtsteile keine reaktiven Wasserstoffatome aufweisende offene oder cyclische Ester von Säuren des VI-wertigen Schwefels auf 100 Gewichtsteile des Polyäthers mitverwendet.

2 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $\gamma$ -Alkylsulfone mitverwendet werden.

Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen aus Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, Polyisocyanaten, Wasser und/oder anderen Treibmitteln nach dem Einstufen- oder Zweistufenverfahren sind bekannt. Durch die Mitverwendung von Reaktionsbeschleunigern, Emulgatoren, Stabilisatoren und Porenreglern werden die schaumbildenden Reaktionen aufeinander abgestimmt, wodurch eine großtechnische maschinelle Fertigung von Schaumstoffen mit unterschiedlichsten Eigenschaften möglich gemacht wird (vergleiche z. B. Kunststoff-Handbuch, Bd. VII, Polyurethane, S. 25 bis 28, 96 bis 120, 440 bis 458).

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen durch Umsetzung von Hydroxylgruppen und/oder primäre bzw. sekundäre Aminogruppen und gegebenenfalls tertiären Aminostickstoff aufweisenden Polyäthern, Polyisocyanaten, Wasser und/oder anderen Treibmitteln und zumindest bei Abwesenheit von Polyäthern mit tertiärem Aminostickstoff zusätzlich tertiären Aminen als Katalysatoren und gegebenenfalls weiteren Verschäumungskatalysatoren. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Umsetzung 1 bis 15 Gewichtsteile keine reaktiven Wasserstoffatome aufweisende offene oder cyclische Ester von Säuren des VI-wertigen Schwefels auf 100 Gewichtsteile des Polyäthers mitverwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren bringt gegenüber den bisher bekannten eine Reihe von Vorteilen. Schaumstoffe auf Polyurethanbasis sind bekanntlich brennbar, vgl. Kunststoff-Handbuch (Carl Hanser Verlag München), 1966, Bd. VII, Polyurethane, S. 475. Um dieser unerwünschten Eigenschaft zu begegnen, wurden bisher Flammenschutzmittel in relativ hohen Dosierungen, z. B. Tris-(2-chloräthyl)-phosphat oder Tris-(2,3-dichlorpropyl)-phosphat, Gemische von Ammoniumphosphat und Metalloxiden, Antimonoxid mit Aluminium- oder Wismutpulver, die eine Schwerentflammbarkeit bzw. ein Selbstverlöschen des Schaumstoffs bei Wegnahme der Flamme bewirken, bei der Schaumstoffherstellung mitverwendet. Diese Zusätze beeinträchtigen aber einerseits das Eigen-

schaftsbild der Schaumstoffe und zeigen darüber hinaus den Nachteil, daß sich ihre Wirkung nach längerer Lagerung verringert. Ihre Verwendung kann auch oft insofern zu Schwierigkeiten bei der maschinellen Herstellung der Schaumstoffe führen, als in den schaumstoffbildenden Komponenten die unlöslichen anorganischen Flammenschutzmittel sedimentieren und Störungen der allgemein gebräuchlichen komprimierten Förderanlagen bewirken. Überraschenderweise zeichnen sich nun die Schaumstoffe gemäß Erfindung durch Schwerentflammbarkeit aus, ohne daß die erwähnten, durch Zusatz von Flammenschutzmitteln bewirkten Nachteile auftreten. Bei Wahl geeigneter Kombinationen können gemäß Erfindung sogar unbrennbare Schaumstoffe erhalten werden.

Es ist auch aus der BE-PS 629 996 bekannt, halogenierte Polyäther zur Herstellung flammfester Polyurethanschaumstoffe zu verwenden, welche nicht den Nachteil der Sedimentation oder der Verringerung ihrer Wirkung nach längerer Lagerung aufweisen. Es hat sich aber gezeigt, daß die Verwendung von Flammenschutz bewirkenden Mitteln, welche Chlor und/oder Phosphor enthalten, oftmals das Eigenschaftsbild der Schaumstoffe beeinträchtigt. Insbesondere bringt aber die Mitverwendung von halogenhaltigen Flammenschutzmitteln die Entstehung von oft sehr unerwünschten Bestandteilen in den bei der Verbrennung entstehenden Rauchgasen mit sich (HCl), so daß man auch aus diesem Grund bestrebt ist, möglichst auf die Mitverwendung derartiger Flammenschutzmittel bei der Herstellung von schwer brennbaren Schaumstoffen zu verzichten.

Die vorliegende Erfindung gibt nunmehr für dieses Problem eine Lösung. Die erfindungsgemäß herstellbaren Schaumstoffe zeichnen sich nämlich durch schwere Entflammbarkeit aus, ohne daß die oben erwähnten Nachteile auftreten.

Werden Schaumstoffe mit sehr niedrigen spezifischen Gewichten hergestellt, was z. B. durch Einsatz von hohen Wasserdosierungen bei entsprechend erhöhtem Diisocyanateinsatz leicht zu erreichen ist, so wird infolge unachtsamer Arbeitstechnik bisweilen Selbstentzündung der Schaumstoffe beobachtet. Diese Erscheinung tritt bei der Herstellung von Schaumstoffen nach dem Verfahren gemäß Erfindung in der Regel nicht auf. Das erfindungsgemäße Verfahren unterscheidet sich somit in dieser Hinsicht in sehr vorteilhafter Weise von den bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen.

Sowohl ein oder mehrere tertiäre Stickstoffatome aufweisende Polyäther verwendet werden, die stark basisch sind, zeichnen sich die schaumfähigen Systeme zusätzlich zu den bereits genannten Vorteilen durch kurze Abbindezeiten aus, dies in Verbindung mit einer schnellen Oberflächentrocknung der Schaumstoffe.

Des weiteren sind die Schaumstoffe auf Basis von nieder- oder höhermolekularen tertiären Stickstoff aufweisenden Polyäthern völlig geruchsfrei.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schaumstoffe zeichnen sich ferner durch eine verbesserte Haftung an Flächengebilden bei der Flammkaschierung aus. Vorteilhaft ist außerdem, daß bei ihrer Hochfrequenzverschweißung mit speziell in Folienform vorliegenden Thermoplasten, z. B. mit Polyvinylchloridfolien, kürzere Schweißzeiten bei gleichzeitig besserer Haftung als bei Verwendung der bisher üblichen Schaumstoffe auf Polyätherbasis erforderlich sind.

Zum Aufbau der erfindungsgemäß herstellbaren Schaumstoffe kommen Hydroxylgruppen und primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweisende Polyäther in Frage. Geeignete Hydroxylgruppen aufweisende Polyäther sind lineare oder verzweigte Polyalkylenätherpolyole, welche z. B. durch Polyadditionsreaktionen von 1,2-Alkylenoxiden, wie Äthylenoxid, Propylenoxid, 1,2- und 2,3-Butylenoxid, Epichlorhydrin, Styroloxid und Cyclohexenoxid, allein oder in Mischung miteinander mit sich selbst oder an niedermolekulare Startmoleküle, z. B. an Wasser, Glykole, wie Hexandiol-1,6 und 1,3-Butylenglykol, Polyole, wie Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit und Sorbit, Mono- und/oder Oligosaccharide, wie Rohrzucker, Glucose und Lactose und an abgebaute Stärken erhalten werden können. In Frage kommende Hydroxylgruppen aufweisende Polyäther sind auch Polytetrahydrofuranpolyäther. Vorwiegend 1,2-Propylenoxid enthaltende lineare oder verzweigte Polypropylen-glykoläther sind besonders geeignet.

Als primäre bzw. sekundäre Aminogruppen aufweisende Polyäther kommen z. B. solche in Betracht, deren Herstellung in der USA.-Patentschrift 2 888 439 beschrieben ist.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden, tertiären Aminostickstoff enthaltenden Polyäther, die aus den vorstehend beispielhaft genannten 1,2-Alkylenoxiden in gleicher Weise wie die neutralen Polyäther durch Polyadditionsreaktion an Amine bzw. Aminoalkohole erhalten werden können, sind linear oder verzweigt und können für sich allein oder auch in Mischung mit den Hydroxylgruppen und/oder primäre bzw. sekundäre Aminogruppen aufweisenden Polyäthern verwendet werden. Als Startkomponenten zur Herstellung dieser tertiären Aminostickstoff aufweisenden Polyäther sind bevorzugt aliphatische primäre und/oder sekundäre Aminogruppen enthaltende Mono- oder Polyamine geeignet. Genannt seien z. B. Alkylamine, wie Methylamin oder Äthylamin, Diamine der allgemeinen Formel



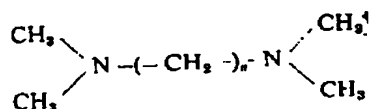
in der  $n$  eine ganze Zahl von 2 bis 12 bedeutet, wie Äthylendiamin, Tetramethyldiamin und Hexamethyldiamin, Polyamine der allgemeinen Formel



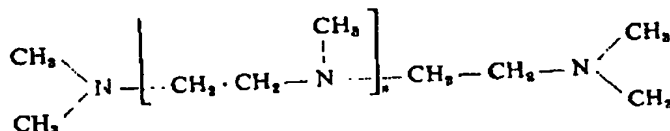
in der  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet, wie Diäthylentriamin oder Triäthylentetramin, Polyamine der allgemeinen Formel



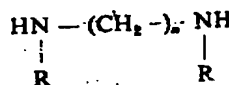
in der  $n$  1 oder 2 bedeutet, ferner Piperazin,  $\beta$ -Amino-



in der  $n$  eine ganze Zahl von 2 bis 6 bedeutet, permethylierte Polyamine der allgemeinen Formel



äthylpiperazin, N,N'-Bis-( $\beta$ -aminoäthyl)-piperazin, sekundäre Amine der allgemeinen Formel



in der  $n$  eine ganze Zahl von 2 bis 12 und  $R$  einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen Methylrest, darstellt, wie N,N'-Dimethyläthylendiamin und N,N'-Dimethylhexamethyldiamin, Polyamine der allgemeinen Formel

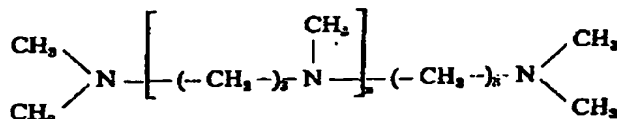


in der  $R$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere einen Methylrest, darstellt.

Auch Ammoniak ist als Startkomponente geeignet. Als Startkomponenten sind ferner geeignet die durch Addition von Acrylnitril an mono- oder polyfunktionelle Alkohole, Phenole oder Wasser und anschließende Hydrierung gewonnenen Ätheramine, wie 3-Äthoxypropylamin und 3,3'-Diaminodipropyläther, sowie die durch Anlagerung von Acrylnitril an primäre oder sekundäre, mono- oder polyfunktionelle Amine und nachfolgende Hydrierung gewonnenen Polyamine, wie 1-Amino-3-methylaminopropan, 1-Amino-3-dimethylaminopropan und 3,3'-Diaminopropyl-methylamin. Aminoalkohole, wie 1,3-Propanolamin, 1-Aminobutanol-3 und N-Methyläthanolamin, sowie die daraus durch Acrylnitril-Anlagerung und anschließende Hydrierung gewonnenen Aminoalkohole sind ebenfalls zur Herstellung der tertiären Aminostickstoff aufweisenden Polyäther geeignet. Als Startkomponenten kommen ferner in Frage: Hydrazin, Alkylhydrazine, symmetrische und unsymmetrische Dialkylhydrazine, Guanidin, alkylsubstituierte Guanidine und auch aromatische mono- oder polyfunktionelle primäre und/oder sekundäre Amine, wie Toluol-2,4- bzw. -2,6-diamin. Als Ausgangsmaterial sind ferner tertiäre Aminogruppen sowie endständige primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweisende Polyäther geeignet, z. B. solche, die aus den entsprechenden, tertiären Aminostickstoff aufweisenden Polyalkylenätherpolyolen durch Umsetzung mit p-Nitrophenylisocyanat und Reduktion der Aminogruppe nach dem Verfahren der USA.-Patentschrift 2 888 439 erhalten werden können.

Zumindest bei Abwesenheit von Polyäthern mit tertiärem Aminostickstoff werden tertiäre Amine als Katalysatoren eingesetzt. Als solche kommen vor allem stark basische, aliphatische Amine in Betracht, z. B. permethylierte Diamine der allgemeinen Formel

in der  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet, permethylierte Polyamine der allgemeinen Formel



in der  $n$  1 oder 2 bedeutet, Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N'-Dialkylpiperazine, wie N,N'-Dimethylpiperazin, N-Methyl-N'-dimethylaminoäthyl-piperazin, Hexahydrodimethylanilin, N,N-Dimethylbenzylamin, 1,4-Diaza-(2,2,2)-bicyclooctan, N-Alkylmorpholine, wie N-Methylmorpholin und Alkoxygruppen enthaltende Amine, wie Dimethyl-(3-äthoxypropyl)-amin. Ferner seien reaktionsfähige Wasserstoffatome enthaltende tertiäre Amine, die durch Addition von 1,2-Alkylenoxiden schon genannter Art an primäre und/oder sekundäre mono- oder polyfunktionelle Amine leicht zugänglich sind, genannt, z. B.

Dimethylaminoäthanol,  
Diäthylamino-2-propanol,  
Methyldiäthanolamin,  
N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-(2-hydroxyäthyl)-  
äthylendiamin,  
N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-(2-hydroxypropyl)-  
äthylendiamin,  
N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-(2-hydroxypropyl)-  
äthylendiamin,  
N,N,N',N'-Tetra-(2-hydroxypropyl)-  
hexamethylendiamin,  
N,N',N''-Trimethyl-N,N''-bis-(2-hydroxypropyl)-  
diäthylentriamin,  
N-(2-hydroxypropyl)-morpholin,  
N-Methyl-N-(2-hydroxyäthyl)-  
hexahydroanilin,  
N,N'-bis-(2-hydroxyäthyl)-piperazin.

Auch Dimethylhydrazin oder andere alkylsubstituierte Hydrazine kommen erfindungsgemäß in Frage.

Von diesen Aminen, die allein oder in Mischung miteinander eingesetzt werden können, gelangen im allgemeinen Mengen von 0,05 bis 20, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsteilen, auf 100 Gewichtsteile der Hydroxylgruppen und/oder primäre bzw. sekundäre Aminogruppen aufweisen Polyäther zur Anwendung.

Als erfindungsgemäß zu verwendende Polyisocyanate seien genannt: aliphatische Polyisocyanate, wie 1,4-Diisocyanatobutan und 1,6-Diisocyanatohexan, m- und p-Xylylendiisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und Cyclohexan-1,4-diisocyanat, 1-Methyl-cyclohexan-2,4- und -2,6-diisocyanat, ferner aromatische Polyisocyanate, wie 1-Alkylbenzol-2,4- und 2,6-diisocyanat, z. B. Toluyl-2,4- und Toluyl-2,6-diisocyanat sowie beliebige Isomerengemische dieser beiden Isocyanate, Phenyl-1,3- und Phenyl-1,4-diisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Naphthyl-1,5-diisocyanat, Diphenyläther-4,4'-diisocyanat, 2,2'-Dimethyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat, durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellte Polymethylenpolyphenylpolyisocyanate, Toluol-2,4,6-triisocyanat, 4,4',4''-Triphenylmethantriisocyanat, 1-Methyl-3,5,6-trichlorbenzol-2,4-diisocyanat und durch Seitenkettenchlorierung gewon-

nene Diisocyanato-mono-, -di- und -trichlortoluole. Die genannten Polyisocyanate können entweder für sich allein oder in Abmischung miteinander eingesetzt werden. Auch dimere Mono- und Polyisocyanate können eingesetzt werden, z. B. das 3,3'-Diisocyanato-4,4'-dimethyldiphenyluretdion. Erfindungsgemäß können auch die nach der deutschen Patentschrift 1092007 herstellbaren Polyisocyanate in Betracht. Diisocyanate finden bevorzugte Verwendung.

Als keine reaktionsfähigen Wasserstoffatome aufweisende offene oder cyclische Ester von Säuren des VI-wertigen Schwefels seien z. B. genannt: aliphatische Sulfonsäurealkylester, wie Methansulfonsäuremethylester, -äthyl- oder -n-butylester, Äthansulfonsäuremethylester, -äthylester, Vinyl-, Propen-1- oder Propen-2-sulfonsäurealkylester, bei denen der Alkylrest linear oder verzweigt sein und bis zu sechs Kohlenstoffatome enthalten kann, Äthylätherisäthionsäureäthylester, Sulfoessigsäure-dimethyl-, -diäthyl- oder -di-n-propylester, 3-Sulfopropionsäuredimethyl- oder -diäthylester, 2-Sulfoisobuttersäuredimethylester, 4-Sulfoisobuttersäuredimethylester, Alkanthiosulfonsäurealkylester, wie Methanthiosulfonsäuremethylester oder Äthanthiosulfonsäureäthylester, aliphatische Disulfonsäureester, wie 1,2-Äthan- oder 1,3-Propandisulfonsäurediäthylester und Benzylsulfonsäurealkylester; ferner aromatische Sulfonsäurealkylester, deren aromatischer Ring substituiert, und deren Alkylgruppe linear oder verzweigt sein kann, z. B. Benzolsulfonsäure-methyl-, -äthyl-, -propyl-, -butyl-, -isobutylester, p-Chlorbenzolsulfonsäureäthylester, o-, m- und p-Toluolsulfonsäurealkylester, deren Alkylreste linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein und auch Heteroatome enthalten können, wie o-, m- und p-Toluolsulfonsäuremethylester, o-, m- und p-Toluolsulfonsäureisopropylester-, -n-butylester-, -β-chloräthylester, -n-dodecylester, -oleylester, des weiteren Naphthalinsulfonsäurealkylester sowie Sulfobenzoesäurediäthylester und auch Dialkylamidossulfonsäurealkylester, wie Diäthyl- oder Dibutylamidossulfonsäuredimethylester. Vorteilhaft werden als keine reaktiven Wasserstoffatome aufweisende offene oder cyclische Ester von Säuren des VI-wertigen Schwefels die entsprechenden Monoester verwendet.

Aryl- bis- bzw. -polysulfonsäureester, wie Toluol-bis-sulfonsäuredimethylester, können ebenfalls verwendet werden, ebenso Phenoldisulfonsäureester, wie Phenol-2,6-disulfonsäureester, ferner Diphenylamin-4,4'-disulfonsäureester. Gleichfalls geeignet sind Metallsulfate und Dialkylsulfate, wie Dimethylsulfat, Diäthylsulfat, Dibutylsulfat und Glyoxalsulfat, sowie cyclische Ester der Schwefelsäure, wie Glykolsulfat. Ferner sind gut geeignet Sultone, insbesondere γ-Sultone, wie γ-Propansulton, 1,8-Naphthsulton, 2,3-Benzopropansulton, Butansulton, sowie deren Alkylsubstitutionsprodukte, wie 2-Methyl-pentansulton-2,4.

Die genannten Ester von Säuren des VI-wertigen Schwefels können für sich allein oder in Mischung

miteinander eingesetzt werden. Zusätze von  $\gamma$ -Alkylsulfonaten, wie  $\gamma$ -Propansulfon, und von  $C_1$ - bis  $C_7$ -alkylsubstituierten Benzolsulfonsäuremethylester bzw. ihren Gemischen sind besonders vorteilhaft.

Erfindungsgemäß werden diese Ester von Säuren des VI-wertigen Schwefels in Mengen von 1 bis 15 Gewichtsteilen, vorzugsweise 2 bis 5 Gewichtsteilen, auf 100 Gewichtsteile des Polyäthers eingesetzt.

Zur Durchführung des Verfahrens können verschiedene Wege beschritten werden. Für alle speziellen Ausführungsformen gilt allgemein, daß die durch den Einsatz der keine reaktiven Wasserstoffatome aufweisenden offenen oder cyclischen Ester von Säuren des VI-wertigen Schwefels verursachte Verzögerung des Schaumvorganges durch ein genügend großes Angebot an tertiärem Aminstickstoff kompensiert werden muß, so daß die auf der Umsetzung von Polyisocyanat und Wasser basierende, Kohlendioxid liefernde Treibreaktion einerseits und die molekülverknüpfende Polyurethanbildung durch Reaktion des Hydroxylgruppen und/oder primäre bzw. sekundäre Aminogruppen aufweisenden Polyäthers mit dem Polyisocyanat andererseits nicht gestört wird. Der tertiäre Aminstickstoff kann den Systemen entweder durch die tertiären Aminokatalysatoren oder durch den tertiären Aminostickstoff aufweisenden Polyäther zugeführt werden.

Zur Erreichung eines synchronen Reaktionsablaufs von Treibreaktion und Polyurethanbildung ist häufig auch der Einsatz von in der Polyurethanchemie bekannten Metall-Katalysatoren, wie organischen Zinnverbindungen vom Typ des Zinn(II)-äthylhexoats, wünschenswert. Schaumstoff-Stabilisatoren vom Typ der Organosiloxan-Alkylendioxyd-Blockpolymeren werden mit Vorteil eingesetzt.

Die Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht z. B. darin, daß ein Hydroxylgruppen und/oder primäre bzw. sekundäre Aminogruppen aufweisender Polyäther mit einem Polyisocyanat, Wasser, tertiären Aminen, anderen Hilfsstoffen und mindestens einem keine reaktionsfähigen Wasserstoffatome aufweisenden offenen oder cyclischen Ester von Säuren des VI-wertigen Schwefels gleichzeitig umgesetzt und verschäumt wird. Die Menge des zu verwendenden Polyisocyanats ergibt sich aus den reaktiven Wasserstoffatomen des verwendeten Polyäthers und der eingesetzten Wassermenge, wobei in der Regel mit einer Gesamtbilanz von reaktionsfähigen Wasserstoffatomen (einschließlich  $H_2O$ ) zu NCO-Gruppen von 1 oder größer als 1 gearbeitet wird. Zur Erzielung besonderer Schaumstoffeigenschaften können jedoch auch geringere Polyisocyanatmengen eingesetzt werden.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß tertiären Aminostickstoff enthaltende Polyäther für sich allein oder in Mischung mit den genannten Polyäthern ohne tertiären Aminostickstoff mit Polyisocyanaten, Wasser, Hilfsstoffen und einem keine reaktionsfähigen Wasserstoffatome aufweisenden offenen oder cyclischen Ester von Säuren des VI-wertigen Schwefels nach dem Einstufen-Verfahren verschäumt werden. Abhängig von der Menge und der Art des tertiären Aminostickstoff aufweisenden Polyäthers und des keine reaktionsfähigen Wasserstoffatome aufweisenden offenen oder cyclischen Esters von Säuren des VI-wertigen Schwefels können bei dieser Arbeitsweise zusätzlich auch noch tertiäre Aminokatalysatoren mitverwendet werden, um den Verschäumungsablauf hinsichtlich Steig- und

Abbindezeit der schaumfähigen Mischung in gewünschter Weise zu beeinflussen.

Eine vorteilhafte Ausführungsform des Verfahrens gemäß Erfindung besteht ferner darin, daß ein Hydroxylgruppen und/oder primäre bzw. sekundäre Aminogruppen und gegebenenfalls tertiären Aminostickstoff aufweisender Polyäther mit einer Lösung von keine reaktiven Wasserstoffatome aufweisenden offenen oder cyclischen Estern von Säuren des VI-wertigen Schwefels im Polyisocyanat zusammen mit Wasser und/oder anderen Treibmitteln sowie zumindest in Abwesenheit von tertiären Aminostickstoff aufweisenden Polyäthern mit tertiären Aminen als Katalysatoren und gegebenenfalls mit weiteren Schaumungskatalysatoren im Einstufenverfahren umgesetzt wird.

Bei den bisher beschriebenen Ausführungsformen des Verfahrens werden die offenen oder cyclischen Ester von Säuren des VI-wertigen Schwefels gleichzeitig mit den übrigen Komponenten verschäumt. Nach einer weiteren Ausführungsform werden diese nun vor dem Schaumprozeß zur Einwirkung auf das Reaktionsgemisch bzw. auf die Reaktionskomponenten gebracht. Da die offenen oder cyclischen Ester von Säuren des VI-wertigen Schwefels in der Lage sind, Stickstoff zu quaternieren, werden bei dieser Arbeitsweise die tertiären Aminostickstoff aufweisenden Polyäther bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen zunächst ganz oder teilweise quaterniert. Das Ende der Quaternierungsreaktion, welche in Abhängigkeit von der Art des Quaternierungsmittels und des Quaternierungsgrades zu einer Viskositätssteigerung des Reaktionsgemisches führt, ist bei Viskositätskonstanz erreicht. Mit diesen ganz oder partiell quaternierten Polyäthern werden nach dem Einstufen-Verfahren Schaumstoffe erhalten, wenn diese mit Polyisocyanaten, Wasser, Hilfsstoffen und gegebenenfalls tertiären Aminen zusammengemischt werden.

Es ist natürlich auch möglich, diese ganz oder partiell quaternierten Polyäther in Abmischung mit den Hydroxylgruppen und/oder primäre bzw. sekundäre Aminogruppen aufweisenden Polyäthern nach dem Einstufen-Verfahren zu verschäumen. Ferner ist es selbstverständlich ebenfalls möglich, die als Katalysator dienenden, gegebenenfalls noch reaktionsfähigen Wasserstoffatome enthaltenden tertiären Amine partiell oder ganz mit den offenen oder cyclischen Estern von Säuren des VI-wertigen Schwefels zu quaternieren und den schaumfähigen Systemen hinzuzufügen, um Schaumstoffe nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herzustellen.

Das Zweistufen-Verfahren, bei dem aus einem Polyol durch Umsetzung mit überschüssigem Polyisocyanat zunächst ein isocyanathaltiges Voraddukt hergestellt wird, welches alsdann in einem getrennten Arbeitsgang mit Wasser, Katalysatoren und Hilfsstoffen in einen Schaumstoff überführt wird, bringt sehr oft verarbeitungstechnische Vorteile, z. B. bei der sogenannten Formverschäumung. Diese Arbeitsweise ist erfindungsgemäß ebenfalls durchführbar. Es werden dabei zunächst aus Hydroxylgruppen oder tertiären Aminostickstoff aufweisenden Polyäthern oder quaternierten tertiären Aminostickstoff aufweisenden Polyäthern, gegebenenfalls auch Mischungen dieser Komponenten, und überschüssigem Polyisocyanat Voraddukte mit freien NCO-Gruppen, eventuell in Mischung mit monomerem Polyisocyanat, hergestellt. Schaumstoffe werden aus diesen isocyanathaltige

Voraddukten erhalten, wenn diese mit Wasser, tertiären Aminen, Hilfsstoffen, eventuell weiterem Polyisocyanat und einem keine reaktionsfähigen Wasserstoffatome aufweisenden offenen oder cyclischen Ester von Säuren des VI-wertigen Schwefels vermischt werden. Im Falle der Verwendung eines zuvor quaternierten Polyäthers ist im allgemeinen der Zusatz eines offenen oder cyclischen Esters von Säuren des VI-wertigen Schwefels nicht mehr erforderlich, wenn-  
gleich auch in manchen Fällen diese Möglichkeit durchaus wünschenswert sein kann. Bei Verwendung eines tertiären Aminogruppen aufweisenden Polyäthers bzw. eines nur partiell quaternierten Polyäthers kann bei der Verschäumung der daraus hergestellten isocyanathaltigen Voraddukte bisweilen auf zusätzliches tertiäres Amin als Katalysator verzichtet werden.

Bei den vorstehend beschriebenen Ausführungsformen dient das Kohlendioxid aus der Reaktion des Polyisocyanats mit Wasser als Treibgas bei der Ausbildung der Schaumstoffe. Wie bei den bekannten Verfahren wird das Raumgewicht der Schaumstoffe durch die Menge des eingesetzten Wassers reguliert. Bei der Isocyanat-Wasser-Reaktion bilden sich disubstituierte Harnstoffe als verknüpfende Bauelemente zwischen den elastifizierend wirkenden Polyätherketten.

Durch Zusatz kleinerer Wassermengen verringert sich der Harnstoffanteil im Schaumstoff bei gleichzeitiger Erhöhung des Raumgewichts. Um nun Schaumstoffe mit verringertem Harnstoffanteil und niedrigem Raumgewicht herzustellen, können zusätzlich Treibmittel eingesetzt werden, wie niedrigsiedende Flüssigkeiten, insbesondere Fluor und Chlor enthaltende Alkane, wie Monofluortrichlormethan, Difluordichlormethan und Methylenchlorid. Die Verwendung dieser zusätzlichen Treibmittel oder gegebenenfalls ihre ausschließliche Verwendung ist erfindungsgemäß ohne Einbuße der Vorteile ebenfalls möglich. Auf diese Weise gelingt es, das physikalische Eigenschaftsbild der Schaumstoffe noch weiter in gewünschter Weise zu variieren.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schaumstoffe zeichnen sich vor allem durch Schwerentflammbarkeit aus, und bei einer entsprechenden Wahl der Komponenten sind sie sogar unbrennbar. Natürlich ist zur Verstärkung des Effekts eine gelegentliche Mitverwendung von bekannten Flamm-  
schutzmitteln, wie Tris-(2-chloräthyl)-phosphat oder Tris-(2,3-dichlorpropyl)-phosphat, und anderen z. B. im Kunststoff-Handbuch (Carl Hanser Verlag), 1966, Bd. VII, Polyurethane, S. 110 bis 111, beschriebenen Flammenschutzmitteln durchaus möglich, in vielen Fällen aber nicht erforderlich.

Bei der Herstellung der Schaumstoffe gemäß Erfindung können natürlich die bekannten Hilfsstoffe mitverwendet werden, z. B. organische Metallkatalysatoren, oberflächenaktive Zusatzstoffe und Schaumstabilisatoren, Zellregler, Weichmacher, fungistatisch und bakterio-  
statisch wirkende Substanzen, Farbstoffe und Pigmente sowie anorganische und organische Füllstoffe.

#### Beispiel 1

Die folgenden Reaktionsmischungen (A und B) werden zusammengegeben:

#### Mischung A

100 Gewichtsteile	eines teilverzweigten Polypropylen- glykoläthers auf Basis Propylenoxid, Trimethylolpropan und Propandiol-1,2 (OH-Zahl: 56, Molekulargewicht etwa 2500),
0,25 Gewichtsteile	1,4-Diaza(2,2,2)-bicyclooctan,
0,3 Gewichtsteile	Zinn(II)-äthylhexoat,
1,2 Gewichtsteile	eines Organosiloxan-Alkylen- oxid-Blockpolymeren,
3,0 Gewichtsteile	Wasser.

#### Mischung B

41 Gewichtsteile	eines Isomerengemisches aus 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol (Verhältnis 80% : 20%),
4,0 Gewichtsteile	Propansulton.

Die Mischung der angegebenen Komponenten beginnt sogleich aufzuschäumen und bildet nach 100 Sekunden einen nach 170 Sekunden im Inneren abgeordneten elastischen Schaumstoff mit folgenden Eigenschaften:

Raumgewicht	32 kg/m <sup>3</sup>
Zugfestigkeit	1,3 kp/cm <sup>2</sup>
Bruchdehnung	340%
Stauchhärte (40%)	33 p/cm <sup>2</sup>

Gemäß ASTM-Test D-1692 ist der erhaltene Schaumstoff selbstverlöschend und zeigt einen Abbrand von 60 bis 70 mm.

#### Beispiel 2

Die folgenden Komponenten A und B werden vermischt:

#### Komponente A

100 Gewichtsteile	eines verzweigten Polypropylen- glykoläthers auf Basis Propylenoxid und Trimethylolpropan (OH-Zahl: 56, Molekulargewicht etwa 3000),
0,3 Gewichtsteile	1,4-Diaza(2,2,2)-bicyclooctan,
0,3 Gewichtsteile	Zinn(II)-äthylhexoat,
1,2 Gewichtsteile	eines Organosiloxan-Alkylen- oxid-Blockpolymeren,
3,0 Gewichtsteile	Wasser.

#### Komponente B

41 Gewichtsteile	eines Isomerengemisches aus 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol (Verhältnis 80% : 20%),
4,0 Gewichtsteile	eines Gemisches aus 85% Propan- und 15% Butansulton.

Nach kurzer Steigzeit (90 Sekunden) erhält man einen selbstverlöschenden Schaumstoff, der nach ASTM D-1692 einen Abbrand von 30 bis 40 mm zeigt und folgende mechanische Eigenschaften besitzt:

Raumgewicht	31 kg/m <sup>3</sup>
Zugfestigkeit	1,1 kp/cm <sup>2</sup>
Bruchdehnung	250%
Stauchhärte (40%)	37 p/cm <sup>2</sup>

## Beispiel 3

Es werden folgenden Mischungen A und B vereinigt:

## Mischung A

100 Gewichtsteile	eines Polypropylenglykoläthers gemäß Beispiel 1,	5
0,5 Gewichtsteile	permethyliertes Diäthylentriamin,	10
0,35 Gewichtsteile	Zinn(II)-äthylhexoat,	
1,0 Gewichtsteile	eines Organosiloxan-Alkylenoxid-Blockpolymeren,	
3,0 Gewichtsteile	Wasser.	15

## Mischung B

40 Gewichtsteile	eines Isomerengemisches aus 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol (Verhältnis 80 : 20),	30
4,0 Gewichtsteile	p - Toluolsulfonsäuremethyl-ester.	

Der erhaltene, nach 85 Sekunden im Inneren abgebundene, elastische Schaumstoff ist schwer entflammbar; nach Wegnahme einer an den Schaumstoff gerichteten Flamme erfolgt sofortiges Verlöschen des Schaumstoffes. Der Abbrand beträgt nach ASTM D-1692 weniger als 20 mm.

Die physikalischen Eigenschaften des Polyurethanschaumes sind folgende:

Raumgewicht	34 kg/m <sup>3</sup>
Zugfestigkeit	1,4 kp/cm <sup>2</sup>
Bruchdehnung	340 %
Stauchhärte (40 %)	25 p/cm <sup>2</sup>

## Beispiel 4

Man mischt die folgenden Komponenten:

## Komponente A

100 Gewichtsteile	eines teilverzweigten und endständig mit Äthylenoxid modifizierten Polypropylenglykoläthers (OH-Zahl: 46),	40
0,5 Gewichtsteile	N-Methyl-N'-dimethylamino-äthyl-piperazin,	45
0,4 Gewichtsteile	Zinn(II)-äthylhexoat,	
1,0 Gewichtsteile	eines Organosiloxan-Alkylenoxid-Blockpolymeren,	50
3,0 Gewichtsteile	Wasser.	

## Komponente B

39 Gewichtsteile	eines Isomerengemisches aus 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol (Verhältnis 80 : 20),	
3,0 Gewichtsteile	Benzolsulfonsäuremethylester.	

Der entstandene Polyurethanschaumstoff ist selbstverlöschend und zeigt folgende mechanische Eigenschaften:

Raumgewicht	34 kg/m <sup>3</sup>
Zugfestigkeit	1,4 kp/cm <sup>2</sup>
Bruchdehnung	305 %
Stauchhärte (40 %)	35 p/cm <sup>2</sup>

## Beispiel 5

Man mischt:

## Mischung A

100 Gewichtsteile	eines Polypropylenglykoläthers gemäß Beispiel 1,	
2,0 Gewichtsteile	N,N' - Dimethyl - N,N' - bis - (2 - hydroxyäthyl) - äthylendiamin,	
0,15 Gewichtsteile	permethyliertes Diäthylen-tri-amin,	
0,3 Gewichtsteile	Zinn(II)-äthylhexoat,	
1,0 Gewichtsteile	eines Organosiloxan-Alkylenoxid-Blockpolymeren,	
3,0 Gewichtsteile	Wasser	

mit Komponente B, bestehend aus:

43 Gewichtsteile	eines Isomerengemisches aus 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol (Verhältnis 80 : 20),	
4,5 Gewichtsteile	p-Toluolsulfonsäureäthylester.	

Der nach kurzer Steigzeit sich bildende Schaumstoff ist elastisch und zeigt folgende physikalische Werte:

Raumgewicht	35 kg/m <sup>3</sup>
Zugfestigkeit	1,3 kp/cm <sup>2</sup>
Bruchdehnung	320 %
Stauchhärte (40 %)	30 p/cm <sup>2</sup>

Der Schaumstoff ist schwer entflammbar. Der Abbrand beträgt nur 20 bis 25 mm.

## Beispiel 6

100 Gewichtsteile eines Polyäther-Isocyanat-Voradduktes mit einem NCO-Gehalt von 9,5 %, hergestellt aus 100 Gewichtsteilen des im Beispiel 1 angegebenen Polypropylenglykoläthers (OH-Zahl: 56) und 35 Gewichtsteilen eines Isomerengemisches (80 : 20) aus 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol, werden mit 0,5 Gewichtsteilen eines Organosiloxan-Alkylenoxid-Blockpolymeren und 4 Gewichtsteilen eines Gemisches aus 85 % Propan- und 15 % Butansulton innig verrührt. Anschließend wird eine Mischung von 2 Gewichtsteilen Wasser, 0,5 Gewichtsteilen ölsäurem Diäthylamin und 4 Gewichtsteilen N-Äthylmorpholin zugesetzt. Das Reaktionsgemisch beginnt sogleich aufzuschäumen und bildet nach etwa 120 Sekunden einen nach ASTM D-1692 unbrennbaren Schaumstoff mit leicht geschlossenen Poren.

## Beispiel 7

100 Gewichtsteile eines Polyäther-Isocyanat-Voradduktes mit einem NCO-Gehalt von 9,2 %, hergestellt aus 98 Gewichtsteilen des im Beispiel 1 beschriebenen Polypropylenglykoläthers, 2 Gewichtsteilen N,N'-Dimethyl - N,N' - bis - (2 - hydroxypropyl) - äthylendiamin und 38 Gewichtsteilen eines Isomerengemisches (65 : 35) aus 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol, werden mit 1,0 Gewichtsteil eines Organosiloxan-Äthylenoxid-Blockpolymeren und 3 Gewichtsteilen Benzolsulfonsäureäthylester verrührt. Nach kurzem zeitlichen Abstand setzt man ein Gemisch aus 2,0 Gewichtsteilen Wasser, 0,5 Gewichtsteilen ölsäurem Diäthylamin und 0,75 Gewichtsteilen permethyliertem Diäthylentriamin hinzu. Der leicht geschlossene Poren aufweisende



## 13

Schaumstoff besitzt eine gute Zugfestigkeit und ist selbstverlöschend.

## Beispiel 8

Folgende Reaktionsmischungen werden vereint:

## Mischung A

- 100 Gewichtsteile eines verzweigten Aminopolyäthers auf Basis Propylenoxid und N,N''-Diisopropyl-diäthylentriamin (OH-Zahl: 79),  
 0,4 Gewichtsteile Zinn(II)-äthylhexoat,  
 0,5 Gewichtsteile eines Organosiloxan-Alkylenoxid-Blockpolymeren,  
 3,0 Gewichtsteile Wasser.

## Mischung B

- 41,5 Gewichtsteile eines Isomerengemisches (80:20) aus 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol,  
 5,0 Gewichtsteile eines Gemisches aus 70% Propansulton und 30% Butansulton.

Die Mischung beginnt sofort aufzuschäumen und bildet nach 50 Sekunden einen elastischen Schaumstoff, der gemäß ASTM-Test 1692 selbstverlöschend ist und einen Abbrand von 25 bis 30 mm aufweist.

## Beispiel 9

Die Mischungen A und B werden zusammengegeben:

## Mischung A

- 100 Gewichtsteile eines verzweigten Polyäthers auf Basis Propylenoxid, Äthylenoxid und Trimethylolpropan (OH-Zahl: 46),  
 2,0 Gewichtsteile N,N' - Dimethyl - N,N' - bis-(2-hydroxypropyl) - äthylendiamin,  
 0,4 Gewichtsteile Zinn(II)-äthylhexoat,  
 0,5 Gewichtsteile eines Organosiloxan-Alkylenoxid-Blockpolymeren,  
 3,0 Gewichtsteile Wasser.

## Mischung B

- 38,0 Gewichtsteile eines Isomerengemisches (80:20) aus 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol,  
 3,1 Gewichtsteile Diäthylsulfat.

Nach einer Steigzeit von 75 Sekunden erhält man einen feinporigen, elastischen Schaumstoff, der nach ASTM-Test 1692 bei einem Abbrand von 40 bis 45 mm selbstverlöschend ist.

## Beispiel 10

Ein Gemisch aus

- 100 Gewichtsteilen eines verzweigten Polyäthers auf Basis Propylenoxid, Äthylenoxid und Trimethylolpropan (OH-Zahl: 46),  
 2,0 Gewichtsteilen N,N' - Dimethyl - N,N' - bis-(2-hydroxypropyl) - äthylendiamin,  
 0,5 Gewichtsteilen Zinn(II)-äthylhexoat,

## 14

- 0,5 Gewichtsteilen eines Organosiloxan-Alkylenoxid-Blockpolymeren,  
 3,0 Gewichtsteilen Wasser

5 wird mit einem Gemisch aus

- 38,0 Gewichtsteilen eines Isomerengemisches (80:20) aus 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol,  
 2,2 Gewichtsteilen Methansulfonsäuremethylester

vereinigt. Man erhält einen elastischen, selbstverlöschenden Schaumstoff mit einem Abbrand von 35 bis 40 mm.

## Beispiel 11

100 Gewichtsteile eines Polyäther-Isocyanat-Voradduktes mit einem NCO-Gehalt von 9,5%, hergestellt aus 100 Gewichtsteilen eines linearen Aminopolyäthers auf Basis Propylenoxid und Methylamin (OH-Zahl: 57) und 35,5 Gewichtsteilen eines Isomerengemisches (80:20) aus 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol, werden mit 0,5 Gewichtsteilen eines Methylpolysiloxans und 3 Gewichtsteilen Propansulton gut verrührt. Dann setzt man eine Mischung aus 2 Gewichtsteilen Wasser, 0,5 Gewichtsteilen ölsäurem Diäthylamin und 0,5 Gewichtsteilen permethyliertem Diäthylentriamin zu, wobei die Mischung sehr schnell aufschäumt. Man erhält einen elastischen Schaumstoff, der nach ASTM-Test 1692 unbrennbar ist.

## Beispiel 12

100 Gewichtsteile des Polyäther-Isocyanat-Voradduktes gemäß Beispiel 11 werden mit 0,5 Gewichtsteilen eines Organosiloxan-Alkylenoxid-Blockpolymeren und 3 Gewichtsteilen p-Toluolsulfonsäuremethylester verrührt, worauf eine Mischung von 2 Gewichtsteilen Wasser, 0,5 Gewichtsteilen ölsäurem Diäthylamin und 0,5 Gewichtsteilen permethyliertem Diäthylentriamin zugesetzt wird. Aus der schaumfähigen Mischung erhält man einen selbstverlöschenden Schaum mit leicht geschlossenen Poren.

## Beispiel 13

45 Zu 100 Gewichtsteilen des mit 0,5 Gewichtsteilen eines Organosiloxan-Alkylenoxid-Blockpolymeren und 3 Gewichtsteilen Propansulton gut vermischten Polyäther-Isocyanat-Voradduktes gemäß Beispiel 11 gibt man eine Mischung von 2 Gewichtsteilen Wasser, 2 Gewichtsteilen N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-(2-hydroxypropyl)-äthylendiamin, 0,5 Gewichtsteilen permethyliertem Diäthylentriamin und 0,5 Gewichtsteilen ölsäurem Diäthylamin. Nach dem Aufschäumen der Mischung erhält man einen selbstverlöschenden, elastischen Schaumstoff mit leicht geschlossenen Poren.

## Beispiel 14

60 Zu einer Mischung aus 100 Gewichtsteilen eines teilverzweigten Polypropylenglykolätherpolyols (OH-Zahl: 56) und 2 Gewichtsteilen N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-(2-hydroxypropyl)-äthylendiamin werden 1 Gewichtsteil eines Organosiloxan-Alkylenoxid-Blockpolymeren, 0,2 Gewichtsteile Zinn(II)-äthylhexoat und 3,2 Gewichtsteile Wasser zugegeben und alsdann mit einer Lösung von 3 Gewichtsteilen o-Toluolsulfonsäuremethylester in 43 Gewichtsteilen einer Mischung aus Toluol-2,4- und -2,6-diisocyanat, Isomereshältnis 80:20, vermischt. Die Mischung der Komponenten

9

16 94 142

15

beginnt zu schäumen; nach 78 Sekunden Steigzeit hat sich ein feinporiger, offenzelliger, elastischer Schaumstoff gebildet, der nach dem Brennbarkeitstest ASTM 1692 mit einem Abbrand von 42 mm als selbstverlöschend anzusprechen ist.

Ein analoges Ergebnis wird erzielt, wenn ein Gemisch aus gleichen Teilen o- und p-Toluol-sulfonsäuremethylester, gelöst im genannten Toluoldiisocyanatgemisch, verwendet wird.

Die in den Beispielen 15 bis 24 verwendeten Polyäther A bis D sind wie folgt aufgebaut:

- A Verzweigter Polypropylenglykol-Polyäther auf Basis Trimethylolpropan und Propandiol-1,2 im Verhältnis 1:1 (OH-Zahl: 56).
- B Verzweigter Polypropylenglykol-Polyäther (OH-Zahl: 51), hergestellt durch Polypropoxylierung von 2-Aminoäthylpiperazin.
- C Linearer Polypropylenglykol-Polyäther mit einer OH-Zahl von 55, hergestellt durch Polypropoxylierung von Piperazin.
- D Linearer Polypropylenglykol-Polyäther mit einer OH-Zahl von 57, hergestellt durch Polypropoxylierung von Methylamin.

#### Beispiel 15

Im Handschaumverfahren werden 100 Gewichtsteile des Polyäthers B mit

- 7,5 Gewichtsteilen p-Toluolsulfonsäureallylester,
- 0,7 Gewichtsteilen eines Organosiloxan-Alkyl-oxid-Blockpolymeren,
- 0,6 Gewichtsteilen Zinn(II)-äthylhexoat,
- 3,0 Gewichtsteilen Wasser,
- 39,0 Gewichtsteilen einer Mischung von 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat im Verhältnis 80:20

bei einer Steigzeit von etwa 45 Sekunden zu einem elastischen Schaumstoff umgesetzt, der im Brandtest nach ASTM D-1692 nach einem Abbrand von 30 bis 40 mm selbstverlöschend ist.

#### Beispiel 16

Analog Beispiel 15 werden 100 Gewichtsteile des Polyäthers B mit

- 4,0 Gewichtsteilen p-Toluolsulfonsäureallylester,
- 0,5 Gewichtsteilen eines Organosiloxan-Alkyl-oxid-Blockpolymeren,
- 0,5 Gewichtsteilen Zinn(II)-äthylhexoat,
- 3,0 Gewichtsteilen Wasser,
- 39 Gewichtsteilen einer Mischung von 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat im Verhältnis 80:20

bei einer Steigzeit von etwa 50 Sekunden zu einem elastischen Schaumstoff umgesetzt, der im Brandtest nach ASTM D-1692 nach einem Abbrand von 75 bis 85 mm selbstverlöschend ist.

#### Beispiel 17

Durch Verrühren einer Mischung von

- 160 Gewichtsteilen Polyäther A,
- 40 Gewichtsteilen Polyäther D,
- 10 Gewichtsteilen p-Toluolsulfonsäureallylester,
- 2 Gewichtsteilen eines Organosiloxan-Alkyl-oxid-Blockpolymeren,
- 0,8 Gewichtsteilen Zinn(II)-äthylhexoat,

16

- 0,8 Gewichtsteilen Diazabicyclo-octan,
- 6,4 Gewichtsteilen Wasser,
- 82 Gewichtsteilen eines Isomergemisches (80:20) von 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol

wird nach einer Steigzeit von 65 Sekunden ein elastischer Schaumstoff erhalten, der im Brandtest nach ASTM D-1692 nach einem Abbrand von 35 bis 45 mm selbstverlöschend ist.

#### Beispiel 18

Durch Umsetzung von 100 Gewichtsteilen Polyäther B mit 7,20 Gewichtsteilen p-Toluolsulfonsäuremethylester werden etwa 50% der in Polyäther B enthaltenen tertiären Amingruppen quaterniert, wobei gleichzeitig die OH-Zahl von 51 auf 50 sinkt. 50 Gewichtsteile dieses quaternierten Aminopolyäthers werden mit

- 50 Gewichtsteilen Polyäther A,
- 0,5 Gewichtsteilen eines Organosiloxan-Alkyl-oxid-Blockpolymeren,
- 0,05 Gewichtsteilen Zinn(II)-äthylhexoat,
- 0,5 Gewichtsteilen eines permethylierten Diäthylentriamins,
- 3 Gewichtsteilen Wasser,
- 39 Gewichtsteilen eines Isomergemisches (80:20 Gewichtsprozent) 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat

zu einem elastischen Schaumstoff umgesetzt, der im Brandtest nach ASTM D-1692 nach Abbrand von 13 bis 20 mm selbstverlöschend ist.

Auch ein Umsetzungsprodukt aus 100 Gewichtsteilen Polyäther B und 3,5 Gewichtsteilen p-Toluolsulfonsäuremethylester kann, ohne A-Mischung mit Polyäther A, zu einem selbstverlöschenden Schaum umgesetzt werden.

#### Beispiel 19

Durch Umsetzung von 100 Gewichtsteilen Polyäther D mit 4 Gewichtsteilen Propansulton werden etwa 70% der in Polyäther D enthaltenen tertiären Amingruppen quaterniert. Dieses Produkt wird mit 39 Gewichtsteilen eines Isomergemisches (80:20) von 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol zu einem Voraddukt mit einem NCO-Gehalt von etwa 10% umgesetzt. Verrühren von 139 Gewichtsteilen dieses Voradduktes mit

- 1,5 Gewichtsteilen permethyliertem Diäthylentriamin,
- 1,0 Gewichtsteilen eines Organosiloxan-Alkyl-oxid-Blockpolymeren,
- 2,9 Gewichtsteilen Wasser

liefert einen elastischen Schaumstoff, der gemäß ASTM-Test D-1692 selbstverlöschend ist.

#### Beispiel 20

Eine Mischung aus

- 80 Gewichtsteilen Polyäther A,
- 20 Gewichtsteilen Polyäther B,
- 4 Gewichtsteilen Propansulton,

1694142

18

- 0,5 Gewichtsteilen eines Organosiloxan-Alkylen-  
oxid-Blockpolymeren,  
0,3 Gewichtsteilen Zinn(II)-äthylhexoat,  
3 Gewichtsteilen Wasser,  
39 Gewichtsteilen eines Isomergemisches (Ge-  
wichtsverhältnis 80:20) 2,4-  
und 2,6-Toluyldiisocyanat

7 wird bei einer Steigzeit von etwa 60 Sekunden zu  
einem elastischen Polyurethanschaumstoff umgesetzt,  
der mit einem Abbrand von 15 bis 25 mm gemäß  
ASTM-Test D-1692 selbstverlöschend ist. In dieser  
Rezeptur können die 4 Gewichtsteile Propansulton  
auch durch 4 Gewichtsteile p-Toluolsulfonsäureme-  
thylester ersetzt werden, wobei ebenfalls ein selbst-  
verlöschender Schaumstoff erhalten wird. Die 20 Ge-  
wichtsteile des Polyäthers B können auch durch 20 Ge-  
wichtsteile des Polyäthers C ersetzt werden, wonach  
bei einer Steigzeit von 70 Sekunden ein nach 30 bis  
40 mm Abbrand selbstverlöschender Schaumstoff er-  
halten wird.

#### Beispiel 21

100 Gewichtsteile Polyäther B werden mit 4,8 Ge-  
wichtsteilen Dimethylsulfat quaterniert, wobei sich  
innerhalb einer Stunde die Viskosität auf 1990 cP  
25°C erhöht.

- 63 Gewichtsteile dieses Produktes werden mit  
37 Gewichtsteilen Polyäther A,  
0,5 Gewichtsteilen eines Organosiloxan-Alkylen-  
oxid-Blockpolymeren,  
0,3 Gewichtsteilen Diazabicyclo-octan,  
3 Gewichtsteilen Wasser,  
39 Gewichtsteilen eines Isomergemisches (Ge-  
wichtsverhältnis 80:20) aus  
2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol

bei einer Steigzeit von etwa 75 Sekunden zu einem  
elastischen Schaumstoff umgesetzt, der mit einem Ab-  
brand von 30 bis 40 mm gemäß ASTM-Test D-1692  
selbstverlöschend ist.

#### Beispiel 22

100 Gewichtsteile des Polyäthers D werden mit  
5,5% Propansulton umgesetzt, wobei sich ohne nen-  
nenswerte Erniedrigung der OH-Zahl die Viskosität  
beträchtlich erhöht.

110 Gewichtsteile des mit Propansulton quaternier-  
ten Polyäthers D werden mit

- 90 Gewichtsteilen Polyäther A,  
2 Gewichtsteilen eines Organosiloxan-Alkylen-  
oxid-Blockpolymeren,  
0,2 Gewichtsteilen Zinn(II)-äthylhexoat,  
2,6 Gewichtsteilen permethyliertem Diäthylentri-  
amin,  
6 Gewichtsteilen Wasser,  
78 Gewichtsteilen des Isomergemisches (Ge-  
wichtsverhältnis 80:20) aus  
2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol

bei einer Steigzeit von 70 Sekunden zu einem elasti-  
schen Schaumstoff umgesetzt, der im Brand-Test nach  
ASTM D-1692 selbstverlöschend ist.

#### Beispiel 23

100 Gewichtsteile des Polyäthers D werden mit 8,4%  
p-Toluolsulfonsäuremethylester umgesetzt, wobei sich  
ohne nennenswerte Erniedrigung der OH-Zahl die  
Viskosität beträchtlich erhöht.

48 Gewichtsteile des mit p-Toluolsulfonsäureme-  
thylester quaternierten Polyäthers D werden mit

- 52 Gewichtsteilen Polyäther A,  
1 Gewichtsteil eines Organosiloxan-Alkylen-  
oxid-Blockpolymeren,  
0,15 Gewichtsteilen Zinn(II)-äthylhexoat,  
0,8 Gewichtsteilen permethyliertem Diäthylentri-  
amin,  
3 Gewichtsteilen Wasser,  
41 Gewichtsteilen des Isomergemisches (Ge-  
wichtsverhältnis 80:20), 2,4-  
und 2,6-Diisocyanatotoluol

bei einer Steigzeit von 50 Sekunden zu einem elasti-  
schen Schaumstoff umgesetzt, der im Brand-Test nach  
ASTM D-1692 selbstverlöschend ist.

#### Beispiel 24

- 200 Gewichtsteile Polyäther B werden mit  
8 Gewichtsteilen Propansulton,  
1 Gewichtsteil eines Organosiloxan-Alkylen-  
oxid-Blockpolymeren,  
1,1 Gewichtsteilen Zinn(II)-äthylhexoat,  
6 Gewichtsteilen Wasser,  
80 Gewichtsteilen eines Isomergemisches (Ge-  
wichtsverhältnis 80:20) aus  
2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol

bei einer Steigzeit von etwa 40 Sekunden zu einem  
Polyurethanschaumstoff umgesetzt, der gemäß ASTM-  
Test D-1692 nach einem Abbrand von 30 bis 35 mm  
selbstverlöschend ist. Anstelle von 8 Gewichtsteilen  
Propansulton können auch 8 Gewichtsteile p-Toluol-  
sulfonsäuremethylester eingesetzt werden, wobei eben-  
falls ein selbstverlöschender Schaumstoff erhalten wird.

Zum Nachweis der technischen Überlegenheit gegen-  
über üblichen Polyätherschaumstoffen wurden folgen-  
de Versuche durchgeführt:

Aus diesem Schaumstoff werden 3 mm dicke Folien  
geschnitten und in einer handelsüblichen Flammka-  
schieranlage mit Baumwollnesel kaschiert. Die Anlage  
läuft mit einer Geschwindigkeit von 10 m/Minute, der  
Gasdruck ist 0,7 atü und der Gasdurchfluß 30%. Bei  
dem erhaltenen Laminat wird der Dickenverlust (Ab-  
brand) bei der Kaschierung und die Haftung zwischen  
Schaumstoff und Textil beurteilt. Die Prüfung der  
Haftung erfolgt dabei sowohl manuell als auch me-  
chanisch. Im ersteren Falle wird das Laminat mit der  
Hand auseinandergezogen und die Haftung in Noten  
zwischen gut und mangelhaft charakterisiert; im zwei-  
ten Falle erfolgt die Trennung eines 3 cm breiten  
Laminatstreifens mit einer handelsüblichen Zerreiß-  
maschine, wobei der Schaumstoff in der einen und das  
Textil in der anderen Halterung befestigt wird. Es wird  
die Kraft (in kp/cm<sup>2</sup>) gemessen, die für die Trennung  
des Laminats notwendig ist.

16 94 142

19

20

	Abbrand (mm)	Haftung des Laminats mechanische Beurteilung	mechanische Beurteilung
Üblicher Polyätherschaumstoff (3 mm dick)	1,0	mangelhaft	kleiner als 0,2
Erfindungsmäßig hergestellter Polyätherschaumstoff (3 mm dick)	1,0	gutbefriedigend	0,5

Aus dem erfindungsgemäß hergestellten Schaumstoff werden 3 mm dicke Folien geschnitten und auf einem handelsüblichen Hochfrequenzschweißgerät (Druck 100 kg/cm<sup>2</sup>, Leistung 2 kW) mit einer 0,2 mm dicken

PVC-Folie verschweißt. Beurteilt wird die Beschaffenheit und die Haftung der Schweißnaht in Abhängigkeit von der Schweißzeit.

	Schweißzeit Sekunden	Stromaufnahme (A)	Schweißnaht	Haftung
Üblicher Polyätherschaumstoff	2	0,5	trübe	mäßig
	1,6	0,5	trübe	mäßig
	1,2	0,5	trübe	mäßig
	1,0	0,5	trübe	mäßig
	0,8	0,5	trübe	mäßig
Erfindungsgemäß hergestellter Polyätherschaumstoff	2	0,55	klar	sehr gut
	1,6	0,55	klar	sehr gut
	1,2	0,55	klar	sehr gut
	1,0	0,55	klar	sehr gut
	0,8	0,55	klar	sehr gut

### Beispiel 25

#### A. Vergleichsversuch

In der Mischkammer einer Verschäumungsmaschine, die eine Austragsleistung von 19,2 kg Polyäther/Minute besitzt, werden folgende Komponenten miteinander vermischt:

- 100,0 Gewichtsteile eines teilweise verzweigten, mit Äthylenoxid endständig modifizierten Polypropylenglykolläthers mit einer OH-Zahl von 46,
- 6,5 Gewichtsteile Wasser,
- 2,0 Gewichtsteile eines Organosiloxan-Alkylendioxy-Blockpolymeren,
- 0,2 Gewichtsteile 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan,
- 0,25 Gewichtsteile Zin(II)-äthylhexoat und
- 79,0 Gewichtsteile Toluyldiisocyanat (80 Gewichtsprozent 2,4- und 20 Gewichtsprozent 2,6-Isomeres)

Das Gemisch wird auf das Förderband der Verschäumungsmaschine aufgebracht, wobei nach wenigen Sekunden die Schaumbildung beginnt, die nach weiteren 50 Sekunden abgeschlossen ist. Ein nach der genannten Rezeptur hergestellter Schaumstoffblock, mit einer Länge von 2,50 m, einer Breite von 1 m und einer Höhe von 55 cm, zeigt nach einer Stunde beginnende Qualbildung und entzündet sich 1,5 Stunden nach der Herstellung von selbst.

#### B. Schaumstoff nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

Unter den obengenannten Bedingungen werden folgende Komponenten umgesetzt:

- 100,0 Gewichtsteile eines teilweise verzweigten, mit Äthylenoxid endständig modifizierten Polypropylenglykolläthers mit einer OH-Zahl von 46,
- 6,5 Gewichtsteile Wasser,
- 2,0 Gewichtsteile eines Organosiloxan-Alkylendioxy-Blockpolymeren,
- 0,2 Gewichtsteile 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan,
- 0,5 Gewichtsteile Zinn(II)-äthylhexoat,
- 3,0 Gewichtsteile Propansulton und
- 79,0 Gewichtsteile Toluyldiisocyanat (80 Gewichtsprozent 2,4- und 20 Gewichtsprozent 2,6-Isomeres)

Ein unter den obengenannten Bedingungen hergestellter Schaumstoffblock gleicher Größe entzündet sich nicht von selbst.

### Beispiel 26

In der Mischkammer einer Verschäumungsmaschine werden folgende Komponenten miteinander vermischt und das Gemisch in Formen gegossen:

- 80,0 Gewichtsteile eines schwach verzweigten Polypropylenglykolläthers mit einem Molekulargewicht von 2500 und einer OH-Zahl von 56,
- 20,0 Gewichtsteile eines Anlagerungsproduktes von Propylenoxid an Methylamin (OH-Zahl 57),
- 3,0 Gewichtsteile Wasser,
- 0,37 Gewichtsteile permethyliertes Diäthylentriamin,

21

- 1,0 Gewichtsteil eines Organosiloxan-Alkylen-  
oxid-Blockpolymeren,  
0,37 Gewichtsteile Zinn(II)-äthylhexoat,  
1,0 Gewichtsteil Trichloräthylphosphat,  
4,0 Gewichtsteile Propansulton und  
41,0 Gewichtsteile Toluylendiisocyanat (80 Ge-  
wichtsprozent 2,4- und 20 Ge-  
wichtsprozent 2,6-Isomeres)

Nach einer Startzeit von 4 Sekunden trübt sich das  
Gemisch, und nach weiteren 62 Sekunden ist die Steig-  
reaktion beendet. Der Schaumstoff besitzt folgende  
physikalische Eigenschaften:

Raumgewicht .....	34 kg/m <sup>3</sup>	
Zugfestigkeit .....	1,4 kp/cm <sup>2</sup>	13
Bruchdehnung .....	315 %	
Stauchhärte (40 %) .....	31 p/cm <sup>2</sup>	

Der Schaumstoff besitzt bei der Prüfung auf Flamm-  
widrigkeit nach dem ASTM D-1692-Test eine Ab-  
brandlänge von 22 mm.

Beispiel 27

Man mischt die folgenden Komponenten A und B:

Komponente A

- 70 Gewichtsteile eines verzweigten Polypropy-  
lenglykoläthers auf Basis Tri-  
methylolpropan  
(OH-Zahl = 56),  
30 Gewichtsteile eines linearen tertiäre Amino-  
gruppen aufweisenden Poly-  
äthers auf Basis Methylamin  
und Propylenoxid  
(OH-Zahl = 57),  
0,6 Gewichtsteile Zinn(II)-äthylhexoat,  
0,5 Gewichtsteile eines Organosiloxan-Alkylen-  
oxid-Blockpolymeren,  
3,0 Gewichtsteile Wasser.

Komponente B

- 30,5 Gewichtsteile eines Isomerengemisches (Ge-  
wichtsverhältnis 80:20) aus  
2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol,  
7,5 Gewichtsteile Hexamethyldiisocyanat-1,6,  
4,0 Gewichtsteile Propansulton.

Aus der Mischung von A und B erhält man nach  
einer Steigzeit von 75 Sekunden einen elastischen so  
Schaumstoff, der nach ASTM-Test D-1692 bei einem  
Abbrand von 40 bis 45 mm selbstverlöschend ist.

Beispiel 28

Es werden vermischt

Komponente A

- 98 Gewichtsteile eines teilverzweigten Polypropy-  
lenglykoläthers auf Basis Tri-

22

- methyloolpropan und Propan-  
diol-1,2 (OH-Zahl 56),  
2 Gewichtsteile N,N' - Dimethyl - N,N' - bis-  
(2-hydroxypropyl) - äthylendi-  
amin,  
0,5 Gewichtsteile Zinn(II)-äthylhexoat,  
0,5 Gewichtsteile eines Organosiloxan-Alkylen-  
oxid-Blockpolymeren,  
3,0 Gewichtsteile Wasser.

Komponente B

- 30,5 Gewichtsteile eines Isomerengemisches (Ge-  
wichtsverhältnis 80:20) aus  
2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol,  
10,8 Gewichtsteile Diphenylmethan - 4,4' - diiso-  
cyanat,  
4,0 Gewichtsteile Propansulton.

Die Mischung von A und B schäumt sofort auf und  
ergibt nach etwa 90 Sekunden einen elastischen  
Schaum mit leicht geschlossenen Poren, der nach  
ASTM-Test D-1692 bei einem Abbrand von 20 bis  
25 mm selbstverlöschend ist.

Beispiel 29

Man mischt

Komponente A

- 98 Gewichtsteile eines teilverzweigten Polypropy-  
lenglykoläthers auf Basis Tri-  
methylolpropan und Propan-  
diol-1,2 (OH-Zahl = 56),  
2 Gewichtsteile N,N' - Dimethyl - N,N' - bis-  
(2-hydroxy - propyl) - äthylendi-  
amin,  
0,6 Gewichtsteile Zinn(II)-äthylhexoat,  
0,5 Gewichtsteile eines Organosiloxan-Alkylen-  
oxid-Blockpolymeren,  
3,0 Gewichtsteile Wasser.

Komponente B

- 30,5 Gewichtsteile eines Isomerengemisches (Ge-  
wichtsverhältnis 80:20) aus  
2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol,  
10,8 Gewichtsteile eines Polyisocyanats gemäß der  
deutschen Patentschrift  
1 092 007,  
4,0 Gewichtsteile Propansulton.

Der aus der Mischung von A und B erhaltene  
Schaumstoff ist bei einem Abbrand von 25 bis 30 mm  
selbstverlöschend.